

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-103350

(43)Date of publication of application : 07.06.1985

(51)Int.Cl.

G03F 1/02
H01L 21/30

(21)Application number : 58-212136

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 11.11.1983

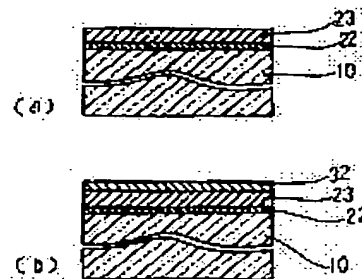
(72)Inventor : MATSUI SHIGEKAZU
KAGAYA KENICHI
USHIDA MASAO
MARUYAMA KOICHI

(54) PHOTOMASK BLANK

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent overetching of a Cr layer and to obtain a fine pattern with good accuracy by laminating Cr layers contg. C having a small degree of carbonization in the layer near a transparent substrate and C having a large degree of carbonization in the layer further therefrom and laminating a chromium oxide layer on the Cr layers.

CONSTITUTION: A Cr layer 22 having a small degree of carbonization is first formed by a sputtering method in a gaseous mixture contg. Ar and CH₄ at 98:2W95:5 molar ratio on a transparent substrate 10 consisting of glass, etc. for a photomask blank to be used for production of a semiconductor element, IC, etc. A Cr layer 23 having a large degree of carbonization is similarly laminated thereon in a gaseous mixture contg. Ar and CH₄ at about 88:12 molar ratio. A chromium oxide layer 32 is then laminated on the layer 23 and a photomask blank is obtd. An increase in undercut owing to overetching and consequent difficulty in controlling fine size are thus prevented in the stage of forming a prescribed pattern by etching.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 特許公報(B2)

昭62-37386

⑬ Int. Cl.⁴G 03 F 1/00
H 01 L 21/30

識別記号

G C A

庁内整理番号

V-7204-2H
Z-7376-5F

⑭ 公告 昭和62年(1987)8月12日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランク

⑯ 特 願 昭58-212136

⑰ 公 開 昭60-103350

⑱ 出 願 昭58(1983)11月11日

⑲ 昭60(1985)6月7日

⑳ 発 明 者	松 井 茂 和	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉑ 発 明 者	加 賀 谷 健 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉒ 発 明 者	牛 田 正 男	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉓ 発 明 者	丸 山 光 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉔ 出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
㉕ 審 査 官	石 井 良 和		

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 透明基板上に炭素を含むクロム層を積層させ、または該クロム層に更に酸化クロム層を積層させてなるフォトマスクブランクにおいて、該クロム層のうち、炭化度が該透明基板に近い層に小さく、かつ遠い層に大きいことを特徴とするフォトマスクブランク。

発明の詳細な説明

この発明は半導体素子、IC、LSI等の半導体製造に使用されるフォトマスクブランクに関する。

この種のフォトマスクブランクとしては、基本的に第1図aに示されるように透明基板1上に真空蒸着法、スパッタリング法またはイオンプレーティング法等によつてクロム層2を積層させた、比較的表面反射率の高いものと、同図bに示されるように前記クロム層2上に更に酸化クロム層3を積層させて反射防止層付きのもの(低反射フォトマスクブランク)と、同図cに示すように透明基板1上に酸化インジウム、酸化スズなどの帯電防止用の透明導電膜1'を積層して、導電性をもつた透明基板1'を使用し、この透明基板1'上に前述したクロム層2更にこのクロム層2上に酸化クロム層3を積層した透明導電膜付きフォトマスクブランクがある。したがつて、この発明においては、単に透明基板というときは、後述するよう25 なソーダライムガラスなどの透明基板単体の他に、透明導電膜付きのものが含まれる。

このようなフォトマスクブランクを半導体製造用に使用される際には、第1図aに示したクロム層2または同図bに示した酸化クロム層3上にそれぞれレジスト(本例ではポジレジスト)を塗布し、所望のパターンを適当な露光装置により露光させた後、レジストを現像して形成されたパターンのうちから、露光された部分のレジストと、その下のクロム層2、酸化クロム層3をエッチングしたうで、前記現象によつて溶解しなかつたレジストを剝離して、所定の半導体製造用フォトマスクを得るのである。

ここまでの工程中、前記レジストの塗布後には、レジスト膜とフォトマスクブランク(より詳しくはクロム層2または酸化クロム層3)との接着性を高め、レジスト中の溶媒を蒸着させるためにプレベークと呼ばれる熱処理工程を必要とする。この熱処理工程中またはその後工程で第2図aに示すようにレジスト4上に異物5が乗つた場合、その異物5下のレジスト4は、前述した露光によつても未露出部分となつて、現像後のレジスト40が同図bに示すように残ることから、次のエッチング工程、レジスト剝離工程後において同図cに示すようにクロム残り20、30が発生する。このようなクロム残り20、30は直径約1(μm)の大きさを有し、1μmオーダーの高精度パターンが要求されるフォトマスクとしては致命的欠陥となる。このクロム残り20、30の除

3

去手段としては、オーバーエッチングすることが考えられるが、その場合パターン寸法が極めて細くなり、微細寸法の制御に支障を来すことになる。以下、このオーバーエッチングによる欠陥を従来のフォトマスクブランクを挙げて具体的に説明する。

表面を精密研磨した透明ガラス基板上に、圧力 1×10^{-3} (Torr) の Ar と CH_4 をそれぞれモル比 88% : 12% にした混合ガス中で、プレーナマグネトロン直流スパッタリングにより炭素を含むクロム層 (650 Å) (第 1 図 b にて 2 に相当する。) を積層させる。次に、同一真空中で Ar と NO をそれぞれモル比 80% : 20% にした混合ガス中で同様のスパッタリングにより前記クロム層上に、窒素を含むクロム酸化層 (第 1 図 b にて 3 に相当する。) を積層させ第 1 図 b に示したような低反射ブランクを製造した。この低反射ブランクは、前述したようにレジスト塗布、露光現像及びレジスト剝離の各工程の後、硝酸第 2 セリウムアンモニウム 165 g と過塩素酸 (70%) 42 ml に純水を加えて 1000 ml にしたエッチング液 (19~20°C) でウェットエッチングすることにより所定のパターンを形成した場合、エッチング時間が 50 (sec) でアンダーカット量が約 0.36 (μm) であった。ここで、アンダーカット量とは、第 2 図 d に示すようにオーバーエッチングした場合においてレジスト 4 1 下の幅寸法 x_1 と、炭素を含むクロム層 2 1 及び窒素を含むクロム酸化層 3 1 の最大寸法 x_2 との差である。

そこで、エッチング時間を更に経過させてアンダーカット量及びクロム残り密度を測定した結果をそれぞれ第 3 図の特性曲線 a 及び b で示す。特性曲線 a によれば、オーバーエッチングすることによりアンダーカット量を増加させ、また特性曲線 b によれば、クロム残り密度を減少させることになる。

次に (エッチング時間 / (ジャストエッチング時間)) に対するクロム残り密度の関係を第 4 図の特性曲線 c で示す。ここでジャストエッチング時間とは縦方向 (厚み方向) のエッチング速度が飽和するまでに要する時間である。同図の曲線 c によれば、クロム残り密度を 0.1 (個 / μm^2) 以下にするには、エッチング時間をジャストエッチング時間の 2 倍以上も要する。

4

したがって、従来のフォトマスクブランクは、クロム残りの除去手段としてオーバーエッチングするしかなく、そのオーバーエッチングにより半導体製造で要求される微細寸法のパターン制御を困難にしていた。

この発明の目的は、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させたフォトマスクブランクを提供することである。このような目的の手段としては、 CH_4 ガスのモル比を小さくして各層のエッチング速度を大きくすることが考えられるが、その場合アンダーカットレートが大きくなつて微細寸法の制御が困難になり、根本的な解決にはなりえない。

そこで、本発明者は、特に透明基板上に積層した炭素を含むクロム層が従来はほぼ同一の炭化度で構成されていたのに対して、この炭素を含むクロム層のうち、透明ガラス基板に近い層と遠い層とに分け、エッチング速度を近い層にて比較的早くして、遠い層にて遅くすることにより、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残りを除去することを見出した。以下、この発明に係るフォトマスクブランクの実施例を挙げて詳細に説明する。

第 5 図 a 及び b は、従来品の第 1 図 a 及び b にそれぞれ対応して示した、この発明の実施例による断面図である。第 5 図 a は、比較的表面反射率の高いフォトマスクブランクの例で、表面を精密研磨したソーダライムガラスからなる透明基板 1 0 上に、炭化度が比較的小さい炭素を含むクロム層 2 2 を、そのクロム層 2 2 上に炭化度が比較的大きい炭素を含むクロム層 2 3 をそれぞれ積層してなるフォトマスクブランクであり、第 5 図 b は更に前例のフォトマスクブランクのクロム層 2 3 上に窒素を含む酸化クロム層 3 2 (膜圧 250 Å) を積層してなる低反射フォトマスクブランクである。

そこで、この低反射フォトマスクブランクについてクロム層 2 2 とクロム層 2 3 の各炭化度を相対的に変えたものを表に示すように用意し、膜圧についてはクロム層 2 2 を、150 Å、クロム層 2 3 を 500 Å にし、このクロム層 2 3 上に前述した酸化クロム層 3 2 を積層し、光学濃度については、所望値 3.0 が得られるようにスパッタリング速度を調整し、その他は従来と同様なスパッタリ

5

ング法により各層を積層する。

	クロム層22 モル比Ar:CH ₄	クロム層23 モル比Ar:CH ₄
実施例1	100:0	88:12
実施例2	98:2	88:12
実施例3	95:5	88:12
従来品	88:12	88:12

これらの実施例1、2及び3によれば、先ず、エッチング時間に対するアンダーカット量の特性曲線は第3図の曲線aに示したものといずれもほぼ同一であつて、しかも（エッチング時間/ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度の特性では、それぞれ第4図の特性曲線d、c及びfで示される。すなわち、いずれの実施例も、クロム残り密度を0.1（個/μm）以下にする場合には、ジャストエッチング時間に対するエッチング時間を1.4倍以上にすれば良いことになる。ここで、クロム層22、23の積層におけるArとCH₄の混合ガス中の炭化度に対するエッチング速度の関係は第6図の曲線gで示されるように、エッチング速度は炭化度が大きくなるに従つて減少する傾向にある。そして、クロム層22はクロム層23よりも炭化度を小さくするに従つて（曲線f→e→d）、クロム残り密度を小さくすると共に、（エッチング時間）/（ジャストエッチング時間）を小さくし、1.0に近づけることができる。

6

したがつて、この発明によれば、従来品のように過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させることができる。

なお、以上の実施例の変形例としては、積層方法としてスパッタリング法以外に真空蒸着法、イオンプレーティング法等でもよく、透明基板としてソーダライムガラス以外にボロンシリケートガラス、石英ガラス、サファイア等のもとより、透明導電膜付きの透明基板でもよく、また、第5図aに示した表面反射率の高いフォトマスクブラン

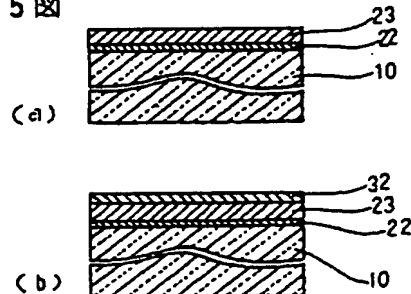
クについても低反射タイプと同様な効果が得られる。また、この発明はクロム層22とクロム層23を分離して説明したが、透明基板10の界面付近から遠ざかるに従つて連続的に炭化度を増加させてもよい。

図面の簡単な説明

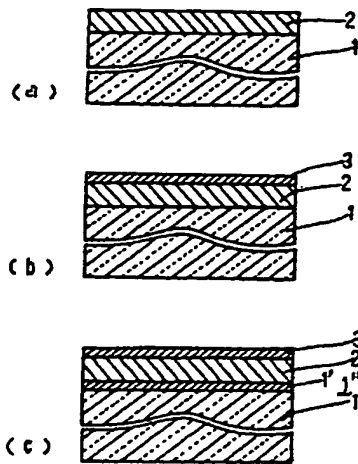
第1図a、b及びcは従来のフォトマスクブランクの断面図、第2図a、b及びcは前記ブランクを使用したレジスト塗布、露光現像、レジスト剥離の各工程の断面図、第2図dはアンダーカット量を示す断面図、第3図はエッチング時間に対するアンダーカット量及びクロム残り密度を示す特性図、第4図は（エッチング時間）/（ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度を示す特性図、第5図は本発明によるフォトマスクブランクの断面図、並びに第6図は炭化度に対するエッチング速度の特性図である。

10……透明基板、22……炭化度が小さいクロム層、23……炭化度が大きいクロム層、32……酸化クロム層。

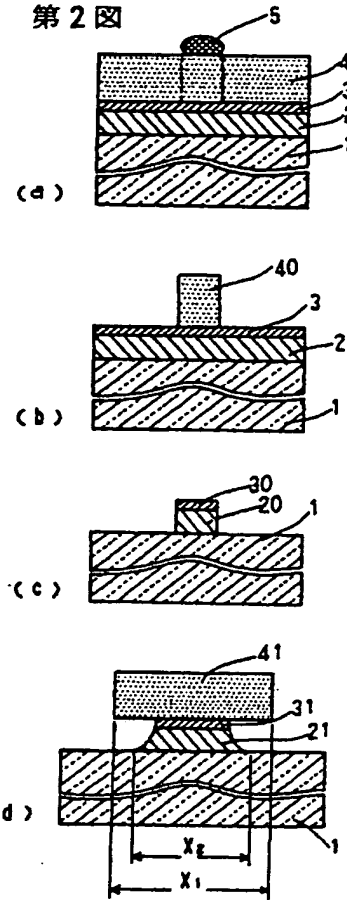
第5図



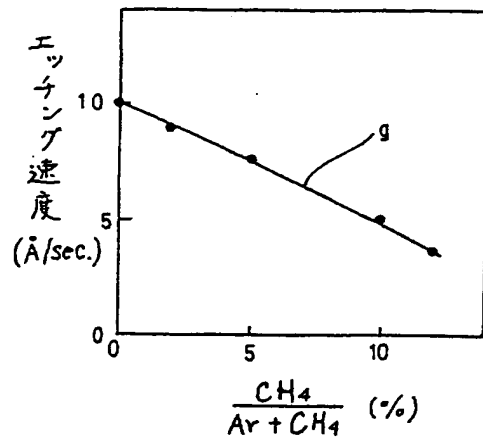
第1図



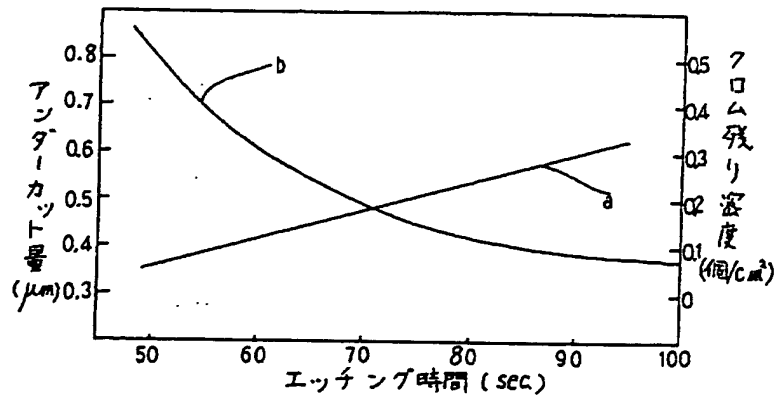
第2図



第6図



第3図



第4図

